

01.10.2004

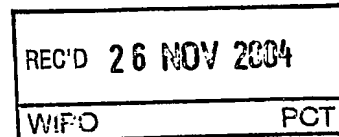
日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 9 月 3 0 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 3 9 6 8 8
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 3 3 9 6 8 8]



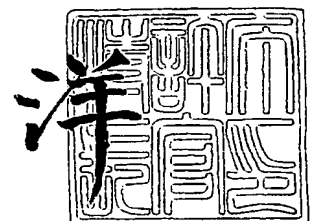
出 願 人
Applicant(s): セイコーエプソン株式会社
 富士写真フイルム株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 1 月 1 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 J0100175
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C09D 11/00
B41J 2/01

【発明者】
【住所又は居所】 長野県諏訪市大和 3 丁目 3 番 5 号 セイコーエプソン株式会社内
【氏名】 半村 昌弘

【発明者】
【住所又は居所】 長野県諏訪市大和 3 丁目 3 番 5 号 セイコーエプソン株式会社内
【氏名】 北村 和彦

【発明者】
【住所又は居所】 長野県諏訪市大和 3 丁目 3 番 5 号 セイコーエプソン株式会社内
【氏名】 福本 浩

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内
【氏名】 藤原 淑記

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内
【氏名】 矢吹 嘉治

【特許出願人】
【識別番号】 000002369
【氏名又は名称】 セイコーエプソン株式会社
【代表者】 代表取締役 草間 三郎

【特許出願人】
【識別番号】 000005201
【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】
【識別番号】 100072844
【弁理士】
【氏名又は名称】 萩原 亮一
【電話番号】 03-3585-3655

【選任した代理人】
【識別番号】 100122161
【弁理士】
【氏名又は名称】 渡部 崇

【選任した代理人】
【識別番号】 100123331
【弁理士】
【氏名又は名称】 石川 祐子

【選任した代理人】
【識別番号】 100071799
【弁理士】
【氏名又は名称】 内田 明

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 051507
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0308141
【包括委任状番号】 0218203

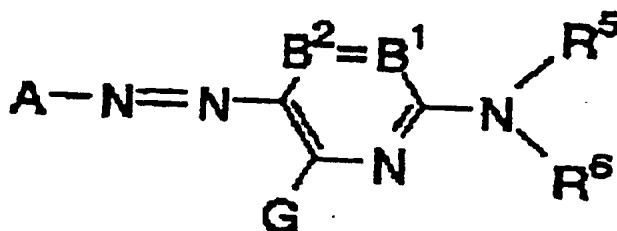
【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

少なくとも水と、下記一般式 (1) で表される化合物及びその塩から選ばれる少なくとも一種と、カルボキシル基を有する芳香族化合物及びその塩から選ばれる少なくとも一種を含有していることを特徴とするインク組成物。

一般式 (1)

【化 1】



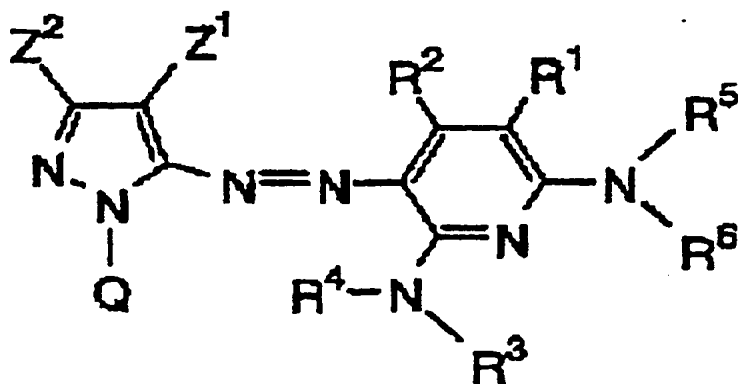
(上記一般式 (1) 中、A は、5 員複素環ジアゾ成分 $A-NH_2$ の残基を表す。B¹ および B² は、各々 $-CR^1=$ 、 $-CR^2=$ を表すか、あるいはいずれか一方が窒素原子、他方が $-CR^1=$ または $-CR^2=$ を表す。R⁵、R⁶ は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、またはスルファモイル基を表す。各基は更に置換基を有していてもよい。G、R¹、R² は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アルキル基またはアリール基または複素環基で置換されたアミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルおよびアリールスルホニルアミノ基、ニトロ基、アルキルおよびアリールチオ基、アルキルおよびアリールスルホニル基、アルキルおよびアリールスルフィニル基、スルファモイル基、スルホ基、またはヘテロ環チオ基を表す。各基は更に置換されていてもよい。また、R¹ と R⁵、あるいは R⁵ と R⁶ が結合して 5～6 員環を形成してもよい。)

【請求項 2】

前記一般式 (1) で表される化合物及びその塩が下記一般式 (2) で表される化合物及びその塩である請求項 1 に記載のインク組成物。

一般式 (2)

【化 2】



(一般式 (2) 中、Z¹ は、ハメットの置換基定数 σ_p 値が 0.20 以上の電子吸引性基

を表す。 Z^2 は、水素原子、脂肪族基、芳香族基または複素環基を表す。 R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^6 は、一般式(1)の場合と同義である。 R^3 、 R^4 は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、スルホニル基またはスルファモイル基を表す。 Q は、水素原子、脂肪族基、芳香族基または複素環基を表す。上記 Z^1 、 Z^2 、 $R^1 \sim R^6$ 、 Q の各基は、更に置換基を有していてもよい。)

【請求項3】

前記一般式(1)で表される化合物及びその塩から選ばれる少なくとも一種と、カルボキシル基を有する芳香族化合物及びその塩から選ばれる少なくとも一種の含有比率が、それぞれ総量の重量比で4:1～1:10の範囲であることを特徴とする請求項1又は2に記載のインク組成物。

【請求項4】

前記カルボキシル基を有する芳香族化合物及びその塩がナフタレン骨格を有する化合物及びその塩である請求項1～3のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項5】

前記ナフタレン骨格を有する化合物及びその塩が2位にカルボキシル基を有する化合物及びその塩である請求項4に記載のインク組成物。

【請求項6】

前記2位にカルボキシル基を有し、ナフタレン骨格を持つ化合物及びその塩が、2-ナフトエ酸、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、6-メトキシ-2-ナフトエ酸及びそれらの塩である、請求項5に記載のインク組成物。

【請求項7】

前記カルボキシル基を有する芳香族化合物の塩がリチウム塩である請求項4～6のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項8】

インクジェット記録方法において用いられる、請求項1～7のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項9】

前記インクジェット記録方法が、電歪素子の機械的変形によりインク滴を形成するインクジェットヘッドを用いた記録方法である、請求項8に記載のインク組成物。

【請求項10】

インク組成物の液滴を吐出し、該液滴を記録媒体に付着させて記録を行うインクジェット記録方法であって、インク組成物として請求項1～9のいずれか一項に記載のインク組成物を使用することを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項11】

請求項1～9のいずれか一項に記載のインク組成物を用いて記録された、又は請求項10に記載の記録方法により記録されたことを特徴とする記録物。

【書類名】明細書

【発明の名称】インク組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、インクジェット記録に好適なインク組成物、特に、耐光性並びに耐ガス性と耐湿性を両立したインク組成物、それを用いたインクジェット記録方法及び該記録方法によって記録された記録物に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、インクジェット記録方法が注目されている。インクジェット記録方法は、インク組成物の小滴を飛翔させ、紙等の記録媒体に付着させて印刷を行なう印刷方法である。この方法は、比較的安価な装置で高解像度かつ高品位な画像を、高速で印刷可能であるという特徴を有する。そして、この方法を利用したインクジェット記録装置は、印字品質、低コスト、比較的静かな動作、グラフィック形成能により、商業的に広く受け入れられている。中でも、サーマル（バブルジェット（登録商標））および圧電ドロップ・オン・デマンドプリンターは、市場でとりわけ成功し、オフィスおよび家庭でのパソコン用プリンターとして広く用いられてきた。

【0003】

最近では、複数のカラーインク組成物を用意し、インクジェット記録によってカラー画像を形成することが行われている。一般に、カラー画像の形成は、イエローインク組成物、マゼンタインク組成物、およびシアンインク組成物の三色、さらに場合によってブラックインク組成物を加えた四色によって行われている。さらに、これらの四色にライトシアンインク組成物およびライトマゼンタインク組成物を加えた六色又は更にダークイエローインク組成物を加えた七色によってカラー画像形成を行なう場合もある。このようなカラー画像の形成に用いられるインク組成物には、それ自体が良好な発色性を有していることに加え、複数のインク組成物と組み合わせたときに、良好な中間色を発色すること、印字物のその後の保存において変退色しない等のことが求められる。

【0004】

また、近年、カラーインクジェットプリンタによる“写真画質”印刷は、ヘッド、インク組成物、記録方法、そしてメディアのそれぞれの継続的な改良によって“銀塩写真”と遜色ないレベルとなり、画質においては“写真並”となった。この一方で、得られた画像の保存性に関しても、インク組成物及びメディアの改良により、特性向上が図られている。特に耐光性に関しては、実用上問題のないレベルまでの特性改良が行われている（特許文献1、2参照）。しかし、銀塩写真と肩を並べるまでには至っていない。耐光性能力の評価に関しては、Y（イエロー）、M（マゼンタ）、C（シアン）のそれぞれの純色のパターン（光学濃度が1.0近傍）の退色率を指標に判断が行われているのが標準的である。現在市場で市販されているプリンターに搭載されているインク組成物の耐光性能力に関しては、上記評価手法を用いて判断した場合、マゼンタインク組成物の能力が最も低く、インクセットの耐光性寿命の律速となっているケースが多い。よって、マゼンタインク組成物の耐光性を改良することは、写真画像の耐光性向上及びインクセットの耐光性寿命の延長に繋がる。

【0005】

また、上記のようなインク組成物を用いて作成された印刷物が、室内は勿論のこと室外にも設置されることがあるため、太陽光を初めとして種々の光や外気（オゾン、窒素酸化物、硫黄酸化物等）に晒されることとなり、耐光性、耐ガス性に優れたインク組成物の開発がなされている。耐光性、耐ガス性といった特性はインクの色材に左右されるところが大きい。これらの特性に加え、さらに耐湿性にも優れたマゼンタインク組成物の開発が要望されている。

耐光性及び耐ガス性に優れた着色剤として、特許文献3及び4に記載のアゾ化合物が提案されている。

【0006】

【特許文献1】特開2000-290559号公報

【特許文献2】特開2001-288392号公報

【特許文献3】特開2002-371214号公報

【特許文献4】特開2002-371079号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、上記の問題点を解消し、目詰まり等の信頼性が高く、耐光性及び耐ガス性と耐湿性とを兼ね備えたインク組成物、及びこれを用いるインクジェット記録方法と記録物を提供しようとするものである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

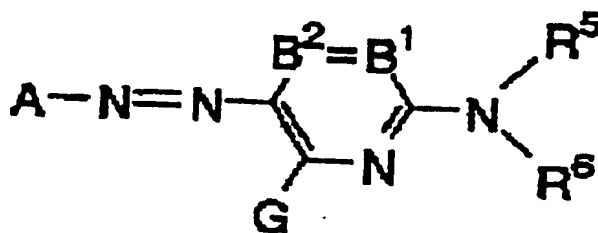
本発明者らは、種々のマゼンタ染料の耐目詰まり性、耐光性、耐ガス性及び耐湿性について更なる調査・研究を続けた結果、特定のマゼンタ系染料を含有するインク組成物にカルボキシル基を有する芳香族化合物及び／又はその塩を添加したところ、これらの特性の両立が見られること、さらには添加するカルボキシル基を有する化合物の塩がリチウム塩である場合、耐目詰まり性の改善効果が著しく優れることを見だし、これらの知見に基づき本発明を完成したものである。

1. 本発明に係るインク組成物は、少なくとも水と、下記一般式(1)で表される化合物及びその塩から選ばれる少なくとも一種と、カルボキシル基を有する芳香族化合物及びその塩から選ばれる少なくとも一種を含有していることを特徴とする。

【0009】

一般式(1)

【化3】



【0010】

(上記一般式(1)中、Aは、5員複素環ジアゾ成分A-NH₂の残基を表す。B¹およびB²は、各々-CR¹=、-CR²=を表すか、あるいはいずれか一方が窒素原子、他方が-CR¹=または-CR²=を表す。R⁵、R⁶は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、またはスルファモイル基を表す。各基は更に置換基を有していてもよい。G、R¹、R²は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アルキル基またはアリール基または複素環基で置換されたアミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルおよびアリールスルホニルアミノ基、ニトロ基、アルキルおよびアリールチオ基、アルキルおよびアリールスルホニル基、アルキルおよびアリールスルフィニル基、スルファモイル基、スルホ基、またはヘテロ環チオ基を表す。各基は更に置換されていてもよい。また、R¹とR⁵、あるいはR⁵とR⁶が結合して

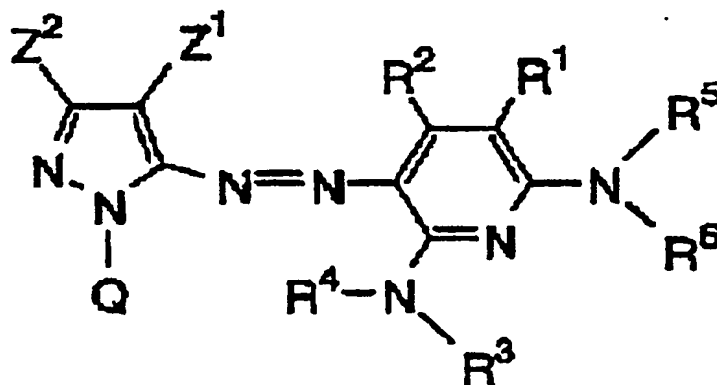
5～6員環を形成してもよい。)

2. 本発明に係るインク組成物は、前記一般式(1)で表される化合物及びその塩が下記一般式(2)で表される化合物及びその塩であることを特徴とする。

【0011】

一般式(2)

【化4】



【0012】

(一般式(2)中、 Z^1 は、ハメットの置換基定数 σ_p 値が0.20以上の電子吸引性基を表す。 Z^2 は、水素原子、脂肪族基、芳香族基または複素環基を表す。 R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^6 は、一般式(1)の場合と同義である。 R^3 、 R^4 は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、スルホニル基またはスルファモイル基を表す。 Q は、水素原子、脂肪族基、芳香族基または複素環基を表す。上記 Z^1 、 Z^2 、 $R^1 \sim R^6$ 、 Q の各基は、更に置換基を有していてもよい。)

3. 本発明に係るインク組成物は、前記一般式(1)で表される化合物及びその塩から選ばれる少なくとも一種と、カルボキシル基を有する芳香族化合物及びその塩から選ばれる少なくとも一種の含有比率が、それぞれ総量の重量比で4:1～1:10の範囲であることを特徴とする。

【0013】

4. 本発明に係るインク組成物は、前記1～3のいずれかに記載のカルボキシル基を有する芳香族化合物及びその塩がナフタレン骨格を有する化合物及びその塩であることを特徴とする。

5. 本発明に係るインク組成物は、前記4に記載の前記ナフタレン骨格を有する化合物及びその塩が2位にカルボキシル基を有する化合物及びその塩であることを特徴とする。

6. 本発明に係るインク組成物は、前記5に記載の前記2位にカルボキシル基を有し、ナフタレン骨格を持つ化合物及びその塩が、2-ナフトエ酸、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、6-メトキシ-2-ナフトエ酸及びそれらの塩であることを特徴とする。

7. 本発明に係るインク組成物は、前記4～6のいずれかに記載の前記カルボキシル基を有する芳香族化合物の塩がリチウム塩であることを特徴とする。

【0014】

8. 本発明に係るインク組成物は、インクジェット記録方法において用いられることを特徴とする。

9. 本発明に係るインク組成物は、前記インクジェット記録方法が、電歪素子の機械的変形によりインク滴を形成するインクジェットヘッドを用いた記録方法であることを特徴とする。

10. 本発明に係るインクジェット記録方法は、インク組成物の液滴を吐出し、該液滴を記録媒体に付着させて記録を行うインクジェット記録方法であって、インク組成物として

前記 1～9 のいずれか一項に記載のインク組成物を使用することを特徴とする。

11. 本発明に係る記録物は、前記 1～9 のいずれか一項に記載のインク組成物を用いて記録された、又は前記 10 に記載の記録方法により記録されたことを特徴とする。

【発明の効果】

【0015】

本発明のインク組成物及びこれを用いた記録方法によれば、インクジェット記録方式に必須である耐目詰まり性の信頼度が高く、耐光性及び耐ガス性（耐オゾン性）とともに耐湿性にも優れた記録物を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

本発明のインク組成物は、水又は、水と水溶性有機溶剤からなる水性媒体中に、少なくとも一般式（1）で表される化合物（その塩を含む、以下においては記載を省略する）から選ばれる少なくとも一種のマゼンタ系着色剤とカルボキシル基を有する芳香族化合物及びその塩から選ばれる少なくとも一種を含有し、必要に応じ、保湿剤、粘度調整剤、pH調整剤やその他の添加剤を含んでなることができる。

【0017】

本発明のインク組成物で使用される上記一般式（1）で表される化合物は、耐光性及び耐ガス性の改善効果があり、一種を単独で用いても複数種を併用してもよい。

【0018】

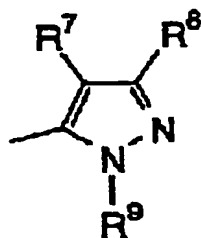
以下に本発明で用いることができる一般式（1）で表される化合物について説明する。

一般式（1）において、Aは5員複素環ジアゾ成分A-NH₂の残基を表す。該5員複素環のヘテロ原子の例には、N、O、およびSを挙げることができる。好しくは含窒素5員複素環であり、複素環に脂肪族環、芳香族環または他の複素環が縮合していてもよい。Aの好ましい複素環の例には、ピラゾール環、イミダゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾイソチアゾール環を挙げることができる。各複素環基は更に置換基を有していてもよい。なかでも、下記一般式（a）から（f）で表されるピラゾール環、イミダゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環が好ましい。

【0019】

【化5】

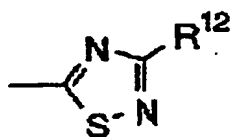
一般式(a)



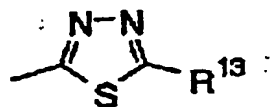
(b)



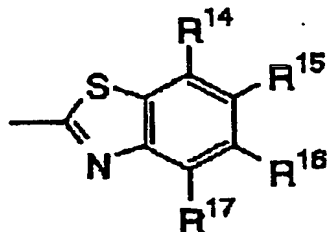
(c)



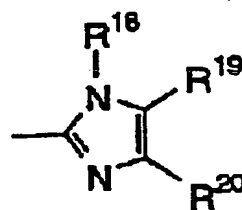
(d)



(e)



(f)



【0020】

上記一般式(a)～(f)の $R^7 \sim R^{20}$ は、後に説明する置換基G、 R^1 、 R^2 と同じ置換基を表す。上記一般式(a)～(f)のうち、好ましいのは一般式(a)、(b)で表されるピラゾール環、イソチアゾール環であり、最も好ましいのは一般式(a)で表されるピラゾール環である。

B^1 および B^2 は、各々 $-CR^1=$ 、 $-CR^2=$ を表すか、あるいはいずれか一方が窒素原子、他方が $-CR^1=$ または $-CR^2=$ を表すが、各々 $-CR^1=$ 、 $-CR^2=$ を表すものがより好ましい。

R^5 、 R^6 は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルおよびアリールスルホニル基、またはスルファモイル基を表し、各基は更に置換基を有していてもよい。 R^5 、 R^6 で表される好ましい置換基は、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキルおよびアリールスルホニル基を挙げることができる。さらに好ましくは水素原子、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキルまたはアリールスルホニル基である。最も好ましくは、水素原子、アリール基、複素環基である。各基は更に置換基を有していてもよい。ただし、 R^5 、 R^6 が同時に水素原子であることはない。

【0021】

G、 R^1 、 R^2 は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アルキル基またはアリール基または複素環基で置換されたアミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルお

よびアリールスルホニルアミノ基、ニトロ基、アルキルおよびアリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルキルおよびアリールスルホニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、スルファモイル基、またはスルホ基を表し、各基は更に置換されているともよい。

【0022】

Gで表される好ましい置換基としては、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキル基またはアリール基または複素環基で置換されたアミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルおよびアリールチオ基、およびヘテロ環チオ基が挙げられ、より好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アルキル基またはアリール基または複素環基で置換されたアミノ基、またはアシルアミノ基であり、なかでも水素原子、アリールアミノ基、アミド基が最も好ましい。各基は更に置換基を有しているともよい。

【0023】

R^1 、 R^2 で表される好ましい置換基としては、水素原子、アルキル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、カルバモイル基およびシアノ基を挙げることができる。各基は更に置換基を有しているともよい。 R^1 と R^5 あるいは R^5 と R^6 が結合して5～6員環を形成してもよい。A、 R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^6 、Gで表される各置換基が更に置換基を有する場合の置換基としては、上記G、 R^1 、 R^2 で挙げた置換基を挙げることができる。

【0024】

一般式(1)で表されるアゾ染料が水溶性染料である場合には、A、 R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^6 、G上のいずれかの位置に置換基としてイオン性親水性基をさらに有することが好ましい。置換基としてのイオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシ基、および4級アンモニウム基等が含まれる。該イオン性親水性基としては、カルボキシ基およびスルホ基が好ましく、特にスルホ基が好ましい。カルボキシ基およびスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アルカリ金属イオン(例、ナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン)、アンモニウムイオンおよび有機カチオン(例、テトラメチルアンモニウム、テトラメチルグアニジウムイオン)が含まれる。

【0025】

以下、G、 R^1 、 R^2 で表される置換基について詳しく説明する。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子および臭素原子が挙げられる。

【0026】

本明細書において、脂肪族基は、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アラルキル基および置換アラルキル基を意味する。脂肪族基は、分岐を有しているともよく、また環を形成しているともよい。脂肪族基の炭素原子数は、1～20であることが好ましく、1～16であることがさらに好ましい。アラルキル基および置換アラルキル基のアリール部分はフェニルまたはナフチルであることが好ましく、フェニルが特に好ましい。脂肪族基の例には、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、t-ブチル、ヒドロキシエチル、メトキシエチル、シアノエチル、トリフルオロメチル、3-スルホプロピル、4-スルホブチル、シクロヘキシル基、ベンジル基、2-フェネチル基、ビニル基、およびアリル基を挙げることができる。

【0027】

本明細書において、芳香族基は、アリール基および置換アリール基を意味する。アリール基は、フェニルまたはナフチルであることが好ましく、フェニルが特に好ましい。芳香族基の炭素原子数は6～20であることが好ましく、6～16がさらに好ましい。芳香族基の例には、フェニル、p-トリル、p-メトキシフェニル、o-クロロフェニルおよびm-(3-スルホプロピルアミノ)フェニルが含まれる。複素環基には、置換基を有する複素環基および無置換の複素環基が含まれる。複素環に脂肪族環、芳香族環または他の複素環が縮合しているともよい。複素環基としては、5員または6員環の複素環基が好ましい。

。置換基の例には、脂肪族基、ハロゲン原子、アルキル及びアリールスルホニル基、アシル基、アシルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、イオン性親水性基などが含まれる。複素環基の例には、2-ピリジル基、2-チエニル基、2-チアゾリル基、2-ベンゾチアゾリル基、2-ベンゾオキサゾリル基および2-フリル基が含まれる。

【0028】

カルバモイル基には、置換基を有するカルバモイル基および無置換のカルバモイル基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。カルバモイル基の例には、メチルカルバモイル基およびジメチルカルバモイル基が含まれる。

【0029】

アルコキシカルボニル基には、置換基を有するアルコキシカルボニル基および無置換のアルコキシカルボニル基が含まれる。アルコキシカルボニル基としては、炭素原子数が2～12のアルコキシカルボニル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルコキシカルボニル基の例には、メトキシカルボニル基およびエトキシカルボニル基が含まれる。

【0030】

アリールオキシカルボニル基には、置換基を有するアリールオキシカルボニル基および無置換のアリールオキシカルボニル基が含まれる。アリールオキシカルボニル基としては、炭素原子数が7～12のアリールオキシカルボニル基が好ましい。置換基には、イオン性親水性基が含まれる。アリールオキシカルボニル基の例には、フェノキシカルボニル基が含まれる。

【0031】

アシル基には、置換基を有するアシル基および無置換のアシル基が含まれる。アシル基としては、炭素原子数が1～12のアシル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アシル基の例には、アセチル基およびベンゾイル基が含まれる。

【0032】

アルコキシ基には、置換基を有するアルコキシ基および無置換のアルコキシ基が含まれる。アルコキシ基としては、炭素原子数が1～12のアルコキシ基が好ましい。置換基の例には、アルコキシ基、ヒドロキシ基、およびイオン性親水性基が含まれる。アルコキシ基の例には、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、メトキシエトキシ基、ヒドロキシエトキシ基および3-カルボキシプロポキシ基が含まれる。

【0033】

アリールオキシ基には、置換基を有するアリールオキシ基および無置換のアリールオキシ基が含まれる。アリールオキシ基としては、炭素原子数が6～12のアリールオキシ基が好ましい。置換基の例には、アルコキシ基、およびイオン性親水性基が含まれる。アリールオキシ基の例には、フェノキシ基、p-メトキシフェノキシ基およびo-メトキシフェノキシ基が含まれる。

【0034】

アシルオキシ基には、置換基を有するアシルオキシ基および無置換のアシルオキシ基が含まれる。アシルオキシ基としては、炭素原子数1～12のアシルオキシ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アシルオキシ基の例には、アセトキシ基およびベンゾイルオキシ基が含まれる。

【0035】

カルバモイルオキシ基には、置換基を有するカルバモイルオキシ基および無置換のカルバモイルオキシ基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。カルバモイルオキシ基の例には、N-メチルカルバモイルオキシ基が含まれる。

【0036】

アルキル基またはアリール基または複素環基で置換されたアミノ基の置換基は、さらに置換基を有していてもよい。無置換のアミノ基は含まれない。アルキルアミノ基としては、炭素原子数1～6のアルキルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルキルアミノ基の例には、メチルアミノ基およびジエチルアミノ基が含まれる。

れる。アリールアミノ基には、置換基を有するアリールアミノ基および無置換のアリールアミノ基が含まれる。アリールアミノ基としては、炭素原子数が6～12のアリールアミノ基が好ましい。置換基の例としては、ハロゲン原子、およびイオン性親水性基が含まれる。アリールアミノ基の例としては、アニリノ基および2-クロロアニリノ基が含まれる。

【0037】

アシルアミノ基には、置換基を有するアシルアミノ基が含まれる。前記アシルアミノ基としては、炭素原子数が2～12のアシルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アシルアミノ基の例には、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、N-フェニルアセチルアミノおよび3, 5-ジスルホベンゾイルアミノ基が含まれる。

【0038】

ウレイド基には、置換基を有するウレイド基および無置換のウレイド基が含まれる。前記ウレイド基としては、炭素原子数が1～12のウレイド基が好ましい。置換基の例には、アルキル基およびアリール基が含まれる。ウレイド基の例には、3-メチルウレイド基、3, 3-ジメチルウレイド基および3-フェニルウレイド基が含まれる。

【0039】

スルファモイルアミノ基には、置換基を有するスルファモイルアミノ基および無置換のスルファモイルアミノ基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。スルファモイルアミノ基の例には、N, N-ジプロピルスルファモイルアミノが含まれる。

【0040】

アルコキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアルコキシカルボニルアミノ基および無置換のアルコキシカルボニルアミノ基が含まれる。アルコキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が2～12のアルコキシカルボニルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルコキシカルボニルアミノ基の例には、エトキシカルボニルアミノ基が含まれる。

【0041】

アリールオキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアリールオキシカルボニルアミノ基および無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基が含まれる。アリールオキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が7～12のアリールオキシカルボニルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アリールオキシカルボニルアミノ基の例には、フェノキシカルボニルアミノ基が含まれる。

【0042】

アルキル及びアリールスルホニルアミノ基には、置換基を有するアルキル及びアリールスルホニルアミノ基、および無置換のアルキル及びアリールスルホニルアミノ基が含まれる。スルホニルアミノ基としては、炭素原子数が1～12のスルホニルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。スルホニルアミノ基の例には、メタンスルホニルアミノ基、N-フェニルメタンスルホニルアミノ基、ベンゼンスルホニルアミノ基、および3-カルボキシベンゼンスルホニルアミノ基が含まれる。

【0043】

アルキル、アリール及び複素環チオ基には、置換基を有するアルキル、アリール及び複素環チオ基と無置換のアルキル、アリール及び複素環チオ基が含まれる。アルキル、アリール及び複素環チオ基としては、炭素原子数が1～12のものが好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルキル、アリール及び複素環チオ基の例には、メチルチオ基、フェニルチオ基、2-ピリジルチオ基が含まれる。

【0044】

アルキルおよびアリールスルホニル基の例としては、それぞれメタンスルホニル基およびフェニルスルホニル基をあげることができる。アルキルおよびアリールスルフィニル基の例としては、それぞれメタンスルフィニル基およびフェニルスルフィニル基をあげることができる。

【0045】

スルファモイル基には、置換基を有するスルファモイル基および無置換のスルファモイル基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。スルファモイル基の例には、ジメチルスルファモイル基およびジー（2-ヒドロキシエチル）スルファモイル基が含まれる。

【0046】

本発明において、特に好ましいアゾ染料は、上記一般式(2)で表されるものである。式中、 Z^1 はハメットの置換基定数 σ_p 値が 0.20 以上の電子吸引性基を表す。 Z^1 は σ_p 値が 0.30~1.0 の電子吸引性基であるのが好ましい。好ましい具体的な置換基については後述する電子吸引性置換基を挙げることができるが、なかでも、炭素数 2~12 のアシル基、炭素数 2~12 のアルキルオキシカルボニル基、ニトロ基、シアノ基、炭素数 1~12 のアルキルスルホニル基、炭素数 6~18 のアリールスルホニル基、炭素数 1~12 のカルバモイル基及び炭素数 1~12 のハロゲン化アルキル基が好ましい。特に好ましいものは、シアノ基、炭素数 1~12 のアルキルスルホニル基、炭素数 6~18 のアリールスルホニル基であり、最も好ましいものはシアノ基である。

【0047】

R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^6 は、一般式(1)の場合と同義である。 R^3 、 R^4 は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキル及びアリールスルホニル基、またはスルファモイル基を表す。なかでも、水素原子、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキル及びアリールスルホニル基が好ましく、水素原子、芳香族基、複素環基が特に好ましい。 Z^2 は、水素原子、脂肪族基、芳香族基または複素環基を表す。

【0048】

Qは、水素原子、脂肪族基、芳香族基または複素環基を表す。なかでも、Qは 5~8 員環を形成するのに必要な非金属原子群からなる基が好ましい。この 5~8 員環は置換されていてもよいし、飽和環であっても不飽和結合を有していてもよい。そのなかでも、特に芳香族基、複素環基が好ましい。好ましい非金属原子としては、窒素原子、酸素原子、イオウ原子および炭素原子が挙げられる。5~8 員環の具体例としては、例えばベンゼン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、シクロヘキセン環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピリダジン環、トリアジン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、オキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、オキサン環、スルホラン環およびチアン環等が挙げられる。

【0049】

一般式(2)で説明した各基は更に置換基を有していてもよい。これらの各基が更に置換基を有する場合、該置換基としては、一般式(1)で説明した置換基、G、 R^1 、 R^2 で例示した基やイオン性親水性基が挙げられる。

【0050】

ここで、置換基 Z^1 に関連して、本明細書中で用いられるハメットの置換基定数 σ_p 値について説明する。ハメット則はベンゼン誘導体の反応または平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために 1935 年に L. P. Hammett により提唱された経験則であるが、これは今日広く妥当性が認められている。ハメット則に求められた置換基定数には σ_p 値と σ_m 値があり、これらの値は多くの一般的な成書に見出すことができるが、例えば、J. A. Dean 編、「Lange's Handbook of Chemistry」第 12 版、1979 年 (McGraw-Hill) や「化学の領域」増刊、122 号、96~103 頁、1979 年 (南光堂) に詳しい。尚、本発明において各置換基をハメットの置換基定数 σ_p により限定したり、説明したりするが、これは上記の成書で見出せる、文献既知の値がある置換基にのみ限定されるという意味ではなく、その値が文献未知であってもハメット則に基づいて測定した場合にその範囲内に含まれるであろう置換基をも含むことはいうまでもない。また、本発明の一般式(1)および(2)の中には、ベンゼン誘導体ではない物も含まれるが、置換基の電子効

果を示す尺度として、置換位置に関係なく σ_p 値を使用する。本発明において、 σ_p 値をこのような意味で使用する。

【0051】

ハメット置換基定数 σ_p 値が 0.60 以上の電子吸引性基としては、シアノ基、ニトロ基、アルキルスルホニル基（例えばメタンスルホニル基、アリールスルホニル基（例えばベンゼンスルホニル基））を例として挙げることができる。ハメット σ_p 値が 0.45 以上の電子吸引性基としては、上記に加えアシル基（例えばアセチル基）、アルコキシカルボニル基（例えばドデシルオキシカルボニル基）、アリールオキシカルボニル基（例えば、*m*-クロロフェノキシカルボニル）、アルキルスルフィニル基（例えば、*n*-プロピルスルフィニル）、アリールスルフィニル基（例えばフェニルスルフィニル）、スルファモイル基（例えば、*N*-エチルスルファモイル、*N,N*-ジメチルスルファモイル）、ハロゲン化アルキル基（例えば、トリフロロメチル）を挙げることができる。

【0052】

ハメット置換基定数 σ_p 値が 0.30 以上の電子吸引性基としては、上記に加え、アシルオキシ基（例えば、アセトキシ）、カルバモイル基（例えば、*N*-エチルカルバモイル、*N,N*-ジブチルカルバモイル）、ハロゲン化アルコキシ基（例えば、トリフロロメチルオキシ）、ハロゲン化アリールオキシ基（例えば、ペンタフロロフェニルオキシ）、スルホニルオキシ基（例えばメチルスルホニルオキシ基）、ハロゲン化アルキルチオ基（例えば、ジフロロメチルチオ）、2つ以上の σ_p 値が 0.15 以上の電子吸引性基で置換されたアリール基（例えば、2,4-ジニトロフェニル、ペンタクロロフェニル）、および複素環（例えば、2-ベンゾオキサゾリル、2-ベンゾチアゾリル、1-フェニル-2-ベンズイミダゾリル）を挙げることができる。 σ_p 値が 0.20 以上の電子吸引性基の具体例としては、上記に加え、ハロゲン原子などが挙げられる。

【0053】

前記一般式 (1) で表されるアゾ染料として特に好ましい置換基の組み合わせは、以下の通りである。

(イ) R^5 および R^6 は、好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、複素環基、スルホニル基、アシル基であり、さらに好ましくは水素原子、アリール基、複素環基、スルホニル基であり、最も好ましくは水素原子、アリール基、複素環基である。ただし、 R^5 および R^6 が共に水素原子であることは無い。

(ロ) G は、好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシ基、アミノ基、アミド基であり、さらに好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、アミド基であり、最も好ましくは水素原子、アミノ基、アミド基である。

(ハ) A は、好ましくはピラゾール環、イミダゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環であり、さらに好ましくはピラゾール環、イソチアゾール環であり、最も好ましくはピラゾール環である。

(ニ) B^1 および B^2 は、それぞれ $-CR^1=$ 、 $-CR^2=$ であり、そしてこれら R^1 、 R^2 は、各々好ましくは水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、カルバモイル基、カルボキシ基、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基であり、さらに好ましくは水素原子、シアノ基、カルバモイル基、アルキル基である。

【0054】

尚、一般式 (1) で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも 1 つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

【0055】

前記の一般式 (1) で表される化合物は、どのような方法で製造されてもよいが、例えば、以下のような方法で製造することができる。

【0056】

(a) 下記一般式 (3) で表される化合物と、ジアゾ化剤とを反応させてジアゾニウム塩

を形成する。

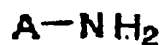
(b) 上記工程 (a) で形成されたジアゾニウム塩を下記一般式 (4) で表されるカップリング剤と反応させて、上記一般式 (1) で表される化合物を形成する。

(c) 塩基の存在下で、上記工程 (b) で形成された化合物をアルキル化剤、アリール化剤又はヘテリル化剤と反応させてアルキル基等の置換基を導入した上記一般式 (1) で表される化合物を形成する。

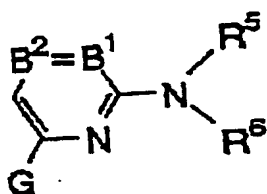
【0057】

【化6】

一般式 (3)



一般式 (4)



【0058】

(式中、A、G、B¹、B²、R⁵、R⁶は上記一般式 (1) の場合と同義である。)

さらに、上記一般式 (1) の化合物において水溶性基を導入する場合、求電子反応を用いる。求電子反応としてはスルホン化、マンニッヒ反応、フリーデルクラフツ反応があり、中でもスルホン化が好ましい。

【0059】

以下に本発明において好ましく用いることのできる一般式 (1) で表される化合物の具体例を示す。

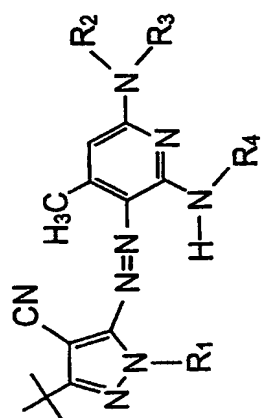
【0060】

【表 1】

染料	R ₁				R ₂				R ₃				R ₄			
1																
2																
3																
4																

【0061】

【表 2】



色素	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
5				
6				
7				

【0062】

【表 3】

色素	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
8				
9				
10				
11				
12				

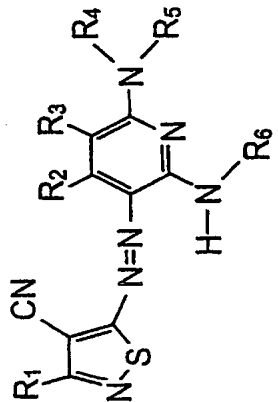
【0063】

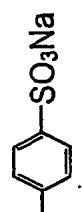
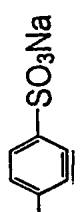
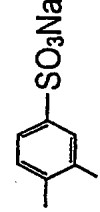
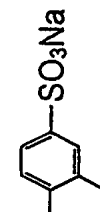
【表 4】

染料	R ₁				R ₂		R ₃		R ₄	
13										
14										
15										
16										
17										

【0064】

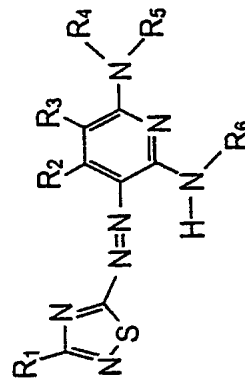

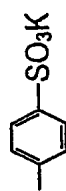
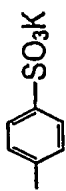

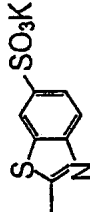
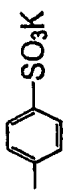
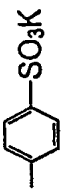
【表 5】



染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
b-1	CH ₃	H	CN	H		
b-2	CH ₃	H	H	SO ₂ CH ₃		

【0065】

【表 6】

染料						
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
C-1		H	CONH ₂	H		
C-2		CH ₃	H			

【0066】

上記着色剤の含有量は、一般式(1)における各置換基の種類、溶媒成分の種類等により決められるが、インク組成物全重量に対し、好ましくは0.1～10重量%、さらに好ましくは0.5～5重量%の範囲である。0.1重量%以上とすることで、記録媒体上での発色性又は画像濃度を確保でき、10重量%以下とすることで、インク組成物の粘度調整が容易となり吐出信頼性や耐目詰まり性等の特性が容易に確保できる。

【0067】

また、前記インク組成物には、色調などの調整のため、耐光性及び耐ガス性を大きく損ねない範囲で他のマゼンタ系染料を併用することもできる。前記の一般式(1)で表される化合物以外のマゼンタ系染料としては、特に限定されるものではないが、例えば、C. I. ダイレクトレッド2, 4, 9, 23, 26, 31, 39, 62, 63, 72, 75, 76, 79, 80, 81, 83, 84, 89, 92, 95, 111, 173, 184, 207, 211, 212, 214, 218, 221, 223, 224, 225, 226, 227, 232, 233, 240, 241, 242, 243, 247、C. I. ダイレクトバイオレット7, 9, 47, 48, 51, 66, 90, 93, 94, 95, 98, 100, 101、C. I. アシッドレッド35, 42, 52, 57, 62, 80, 82, 111, 114, 118, 119, 127, 128, 131, 143, 151, 154, 158, 249, 254, 257, 261, 263, 266, 289, 299, 301, 305, 336, 337, 361, 396, 397、C. I. アシッドバイオレット5, 34, 43, 47, 48, 90, 103, 126、C. I. リアクティブレッド3, 13, 17, 19, 21, 22, 23, 24, 29, 35, 37, 40, 41, 43, 45, 49, 55、C. I. リアクティブバイオレット1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 16, 17, 22, 23, 24, 26, 27, 33, 34、C. I. ベーシックレッド12, 13, 14, 15, 18, 22, 23, 24, 25, 27, 29, 35, 36, 38, 39, 45, 46、C. I. ベーシックバイオレット1, 2, 3, 7, 10, 15, 16, 20, 21, 25, 27, 28, 35, 37, 39, 40, 48等を挙げることができる。

【0068】

本発明においては、水と上記一般式(1)で表される化合物から選ばれる少なくとも1種とカルボキシル基を有する芳香族化合物及びその塩から選ばれる少なくとも1種を含有するインク組成物であれば、マゼンタインク組成物は勿論のこと、例えば、ブラックインク組成物等のマゼンタとは異なる色のインク組成物であっても、耐光性、耐ガス性及び耐湿性を向上させることができる。これら各種のインク組成物を作製するためには、従来公知の他の染料と併用することができる。

【0069】

本発明のインク組成物は、上記のような着色剤を用い、さらに耐湿性を向上させるために、カルボキシル基を有する芳香族化合物及びその塩から選ばれる少なくとも1種含有する。

【0070】

本発明で使用されるカルボキシル基を有する芳香族化合物又はその塩としては、分子構造中にカルボキシル基を少なくとも1つ有する芳香族化合物又はその塩であればいかなるものでも良いが、カルボキシル基は1つであるものが好ましく、また、ナフタレン骨格を有するものが耐湿性改善の点で好ましい。ナフタレン骨格にカルボキシル基とともに—OR基(Rは水素原子または炭素数1～6のアルキル基)を有するものも好ましく用いることができ、ナフタレン骨格を有する化合物又はその塩においてカルボキシル基、—OR基は1つであることが好ましい。また、2位にカルボキシル基を有し、ナフタレン骨格を持つ化合物又はその塩が耐湿性改善の点でより好ましく、さらに好ましいものとしては、2位にカルボキシル基を有し、ナフタレン骨格を持つ化合物のアルカリ金属塩が挙げられる。2位にカルボキシル基を有し、ナフタレン骨格を持つ化合物のアルカリ金属塩の中でもリチウム塩が、耐目詰り性の点で好ましい。

【0071】

カルボキシル基を有する芳香族化合物又はその塩としては、具体的には、2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、1-ナフトエ酸、2-ナフトエ酸、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、3-メトキシ-2-ナフトエ酸、6-メトキシ-2-ナフトエ酸、6-エトキシ-2-ナフトエ酸、6-プロポキシ-2-ナフトエ酸、4-ヒドロキシ安息香酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸等及びそれらの塩(特に、リチウム塩)が挙げられ、2-ナフトエ酸、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、6-メトキシ-2-ナフトエ酸

及びそれらの塩（特に、リチウム塩）が好ましい。

カルボキシル基を有する芳香族化合物の塩は、塩の形で添加され、インク中に含有されることも可能であり、また、カルボキシル基を有する芳香族化合物の遊離酸と塩基とが別々に添加され、インク中に含有されることも可能である。

【0072】

これらのカルボキシル基を有する芳香族化合物及びその塩から選ばれる少なくとも一種の含有量は、選ばれた化合物及び／又はその塩の種類、着色剤の種類、溶媒成分の種類等により決められるが、インク組成物全重量に対し総量で、好ましくは0.1～10重量%、さらに好ましくは、0.5～5重量%の範囲である。0.1重量%以上とすることで耐湿性を改善することができ、10重量%以下とすることでインク組成物の粘度調整が容易となり、吐出信頼性や耐目詰まり性等の特性が容易に確保できる。

【0073】

本発明のインク組成物においては、一般式（1）で表される化合物とカルボキシル基を有する芳香族化合物及びその塩から選ばれる少なくとも一種の含有比率は、それぞれ総量の重量比で好ましくは4:1～1:10、より好ましくは3:1～1:8の範囲であることが好ましい。カルボキシル基を有する芳香族化合物及びその塩から選ばれる少なくとも一種の比率を4:1よりも高くすることで、耐湿性の改善効果が十分に得られ、また、1:10よりも低くすることで、目詰まり信頼性などを容易に確保できる。

【0074】

所定の着色剤およびカルボキシル基を有する芳香族化合物及びその塩から選ばれる少なくとも一種の量を安定して溶解させるためには、インク組成物のpH（20℃）は8.0以上であることが好ましい。また、インク組成物が接する各種部材との耐材料性を考慮すると、インク組成物のpHは10.5以下であることが好ましい。これらの事項をよりよく両立させるためには、インク組成物のpHを8.5～10.0に調整することが好ましい。

【0075】

本発明のインク組成物は、主溶媒として、水又は水と水溶性有機溶媒の混合液を使用することが好ましい。

水としては、イオン交換水、限外濾過水、逆浸透水、蒸留水等を用いることができる。また、長期保存の観点から、紫外線照射や過酸化水素添加などの各種化学滅菌処理を施した水が好ましい。

本発明のインク組成物において、主溶媒として使用される場合の水の含有量は、インク組成物の全重量に対し、40～90重量%であることが好ましく、更に好ましくは、50～80重量%である。

【0076】

本発明のインク組成物は、さらに蒸気圧が純水よりも小さい水溶性有機溶剤及び糖類から選ばれる少なくとも一種の保湿剤を含むことができる。

保湿剤を含むことにより、インクジェット記録方式において、水分の蒸発を抑制してインクを保湿することができる。また、水溶性有機溶剤であれば、吐出安定性を向上させたり、インク特性を変化させることなく粘度を容易に変更させたりすることができる。

水溶性有機溶剤は、溶質を溶解する能力を持つ媒体を指しており、有機性で蒸気圧が水より小さい水溶性の溶媒から選ばれる。具体的には、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、2-ブテン-1, 4-ジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、グリセリン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール等の多価アルコール類、アセトニルアセトン等のケトン類、γ-ブチロラクトン、リン酸トリエチル等のエステル類、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、チオジグリコール等が望ましい。

また、糖類は、マルチトール、ソルビトール、グルコノラクトン、マルトース等が好ましい。

保湿剤は、インク組成物全量に対して好ましくは5～50重量%、より好ましくは、5～30重量%、さらに好ましくは、5～20重量%の範囲で添加される。5重量%以上であれば、保湿性が得られ、また、50重量%以下であれば、インクジェット記録に用いられる粘度に調整しやすい。

【0077】

また、本発明のインク組成物には、溶剤として含窒素系有機溶剤を含んでなることが好ましい。含窒素系有機溶剤としては、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、ε-カプロラクタム等が挙げられ、中でも、2-ピロリドンが好適に用いられることができる。それらは、単独または2種以上併用して用いられることもできる。

その含有量は、インク組成物全量に対して0.5～10重量%が好ましく、さらに好ましくは、1～5重量%である。その含有量を、0.5重量%以上とすることで、添加することによる本発明の色材の溶解性向上を図ることができ、10重量%以下とすることで、インク組成物が接する各種部材との耐材料性を悪化させることがない。

【0078】

また、本発明のインク組成物には、インクの速やかな定着（浸透性）を得ると同時に、1ドットの真円度を保つのに効果的な添加剤として、ノニオン系界面活性剤を含むことが好ましい。

【0079】

本発明に用いられるノニオン系界面活性剤としては、例えば、アセチレングリコール系界面活性剤が挙げられる。アセチレングリコール系界面活性剤として、具体的には、サーフィノール465、サーフィノール104（以上、Air Products and Chemicals, Inc. 製、商品名）、オルフィンSTG（日信化学工業（株）製、商品名）等が挙げられる。その添加量はインク組成物全量に対して好ましくは0.1～5重量%、より好ましくは0.5～2重量%である。添加量を0.1重量%以上とすることで、十分な浸透性を得ることができ、また、5重量%以下とすることで、画像のにじみの発生を防止し易い。

【0080】

さらに、ノニオン系界面活性剤に加えて、浸透促進剤として、グリコールエーテル類を添加することにより、より浸透性が増すとともに、カラー印刷を行った場合の隣り合うカラーインクとの境界のブリードが減少し、非常に鮮明な画像を得ることができる。

【0081】

本発明で用いることのできるグリコールエーテル類としては、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル等が挙げられる。その添加量は、インク組成物全量に対して好ましくは3～30重量%、より好ましくは5～15重量%である。添加量を3重量%以上とすることで、十分なブリード防止効果が得られ、また、30重量%以下とすることで画像のにじみを防止しやすく、インクの保存安定性を確保しやすい。

【0082】

さらに、本発明のインク組成物には、必要に応じて、トリエタノールアミンやアルカリ金属の水酸化物等のpH調整剤、尿素およびその誘導体等のヒドロトロピー剤、アルギン酸ナトリウム等の水溶性ポリマー、水溶性樹脂、フッ素系界面活性剤、防腐剤、防黴剤、防錆剤等が添加されてもよい。

【0083】

防腐剤又は防黴剤の例としては、安息香酸ナトリウム、ペンタクロロフェノールナトリウム、2-ピリジンチオール-1-オキサイドナトリウム、ソルビン酸ナトリウム、デヒドロ酢酸ナトリウム、1, 2-ジベンジソチアゾリン-3-オン（AVECIA製 プロキセルCRL、プロキセルBDN、プロキセルGXL、プロキセルXL-2、プロキセル

TN) 等が挙げられる。

さらに、pH調整剤、溶解助剤、又は酸化防止剤の例としては、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、プロパノールアミン、モルホリン等のアミン類およびそれらの変性物、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムなどの金属水酸化物、水酸化アンモニウム、四級アンモニウム水酸化物（テトラメチルアンモニウム等）等のアンモニウム塩、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸リチウムなどの炭酸塩類その他燐酸塩類など、あるいはN-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドンなどのピロリドン類、尿素、チオ尿素、テトラメチル尿素などの尿素類、アロハネート、メチルアロハネート等のアロハネート類、ピウレット、ジメチルピウレット、テトラメチルピウレットなどのピウレット類など、L-アスコルビン酸およびその塩類を挙げることができる。

本発明のインク組成物においては、前記した任意成分は、単独又は各群内および各群間において複数種選択して混合して用いることができる。

【0084】

また、本発明のインク組成物においては、インク組成物の全ての成分の量は、インク組成物の粘度が20℃で10mPa・s未満であるように選択されるのが好ましい。

また、本発明のインク組成物は、その表面張力が好ましくは20℃で45mN/m以下、さらに好ましくは、25～45mN/mの範囲である。

【0085】

本発明のインク組成物の調製方法としては、たとえば、各成分を十分混合溶解し、孔径0.8μmのメンブランフィルターで加圧濾過したのち、真空ポンプを用いて脱気処理して調製する方法などがある。

【0086】

次に、上述のインク組成物を用いた本発明の記録方法について説明する。本発明の記録方法はインク組成物を微細孔から液滴として吐出させ、該液滴を記録媒体に付着させて記録を行うインクジェット記録方式がとりわけ好適に使用できるが、一般の筆記具用、記録計、ペンプロッター等の用途にも使用できることは言うまでもない。

【0087】

インクジェット記録方式としては、従来公知の方式はいずれも使用でき、特に圧電素子の振動を利用して液滴を吐出させる方法（電歪素子の機械的変形によりインク滴を形成するインクジェットヘッドを用いた記録方法）や熱エネルギーを利用する方法においては優れた画像記録を行うことが可能である。

【実施例】

【0088】

次に本発明を実施例及び比較例により更に具体的に説明する。なお、本発明は下記実施例中に記述した材料、組成、及び作成方法に何等限定されるものではない。

【実施例1～10及び比較例1～6】

実施例1～10及び比較例1～6のインク組成物を表7に示す配合割合で各成分を混合して溶解させ、孔径1μmのメンブランフィルターにて加圧濾過を行なって、各インク組成物を調製した。染料5及び7の構造は上記表2に示したものであり、染料8の構造は上記表3に示したものであり、染料15の構造は上記表4に示したものである。

【0089】

【表 7】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
染料B	3.50				3.50		3.50		3.50		3.50	3.50				
染料5		3.50				3.50		3.50								
染料7			3.50										3.50			
染料15				3.50										3.00	3.00	3.00
C.I. Direct Red 227																
C.I. Acid Red 249	4.00	4.00	4.00	4.00		4.00		3.00	3.00	3.00						3.00
4-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸																
2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸							3.00	3.00								
2-ナフトエ酸							0.70	0.70								
NaOH									0.75	0.75						0.75
LiOH-H ₂ O	1.22	1.22	1.22	1.22	0.90	0.90	9.0	9.0	8.0	8.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	9.0
グリセリン	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	1.2	1.2	1.2	1.2	1.0	1.0	1.0	1.0	1.5	1.7
トリエチレングリコール	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	1.0
2-ピロリドン							0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
トリエタノールアミン							0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
オルファンE1010(*1)	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
オルファンE1010(*2)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
プロキセルXL-2(*2)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
調製水	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部

※中の数値は重量%を表す

*1 日信化学社製

*2 AVECIA 製

上記のインク組成物を、インクジェットプリンタ EM930C (セイコーエプソン株式会社製) を用いて、これの専用カートリッジ (マゼンタ室) に充填して、インクジェット専用記録媒体 (PM 写真用紙: セイコーエプソン株式会社製) に印字し、各評価を行なった。得られた結果を表 8 に示す。

【0091】

《耐光性試験》

上記のカートリッジを用い、OD (Optical Density) が、0.9 ~ 1.1 の範囲に入るように印刷 Duty を調整して印刷を行って得られた印刷物を、蛍光灯耐候性試験機 STF-II (商品名、(株) スガ試験機製) を用い、24℃、相対湿度 60% RH、照度 70,000 lux の条件下にて、印刷物を 11 日間曝露した。

曝露後、それぞれの印刷物の OD を、反射濃度計 (「Spectrolino」 (商品名) Greta g 社製) を用いて測定し、次式により光学濃度残存率 (ROD) を求め、下記判定基準により、評価した。

【0092】

$$ROD (\%) = (D/D_0) \times 100$$

D: 曝露試験後の OD

D₀: 曝露試験前の OD

(但し、測定条件は、Filter: Red, 光源: D50, 視野角: 2 度)

[判定基準]

評価 1: ROD が 85% 以上

評価 2: ROD が 70% 以上 85% 未満

評価 3: ROD が 55% 以上 70% 未満

評価 4: ROD が 55% 未満

【0093】

《耐ガス性 (耐オゾン性) 評価》

上記のカートリッジを用い、OD (Optical Density) が、0.9 ~ 1.1 の範囲に入るように印刷 Duty を調整して印刷を行って得られた印刷物を、オゾンウエザーメーター OMS-H 型 (商品名、(株) スガ試験機製) を用い、24℃、相対湿度 60% RH、オゾン濃度 10 ppm の条件下にて、印刷物を 24 時間曝露した。

曝露後、それぞれの印刷物の OD を、反射濃度計 (「Spectrolino」 (商品名) Greta g 社製) を用いて測定し、次式により光学濃度残存率 (ROD) を求め、下記判定基準により、評価した。

【0094】

$$ROD (\%) = (D/D_0) \times 100$$

D: 曝露試験後の OD

D₀: 曝露試験前の OD

(但し、測定条件は、Filter: Red, 光源: D50, 視野角: 2 度)

[判定基準]

評価 1: ROD が 85% 以上

評価 2: ROD が 70% 以上 85% 未満

評価 3: ROD が 55% 以上 70% 未満

評価 4: ROD が 55% 未満

【0095】

《耐湿性評価》

上記のカートリッジを用い、1 インチ平方当り 1.5 ~ 2.2 mg の打ち込み量になる吐出条件において、文字及び白抜き文字を印刷した。得られた印字物を 25℃、40% RH の環境下で 24 時間乾燥させた後に、40℃、85% RH の環境下に 3 日間放置し、染料の滲み出し (白抜き文字の潰れ) を目視にて観察し、下記判定基準により評価した。

[判定基準]

評価 1: 染料の滲み出しがほとんど観察されない

評価 2: 染料の滲み出しが若干あり、文字の輪郭がやや崩れている

評価 3: 染料の滲み出しが観察され、文字の輪郭が崩れている

評価 4: 染料の滲み出しが観察され、文字太りがあり、白抜き文字が全体に染まっている

評価 5: 染料の滲み出しが顕著に観察され、文字及び白抜き文字が判読不能

【0096】

《耐目詰り性評価》

上記のカートリッジを用い、10分間連続して印刷し、全てのノズルが正常に吐出していることを確認後、60℃、15%RHの環境に21日間放置した。放置後、全ノズルが初期と同等に吐出するまでクリーニング動作を繰り返し、下記判定基準により評価した。

【0097】

[判定基準]

評価 1: 電源ON、またはクリーニング動作1～4回で初期と同等に回復

評価 2: クリーニング動作5～8回で初期と同等に回復

評価 3: クリーニング動作9～12回で初期と同等に回復

評価 4: クリーニング動作13回で回復しない

【0098】

【表8】

	耐光性	耐ガス性	耐湿性	耐目詰まり性
実施例1	1	2	3	1
実施例2	1	2	3	1
実施例3	1	2	3	1
実施例4	1	2	3	1
実施例5	1	2	3	1
実施例6	1	2	3	1
実施例7	1	2	2	2
実施例8	1	2	2	2
実施例9	1	2	2	1
実施例10	1	2	2	1
比較例1	1	2	4	1
比較例2	1	2	4	1
比較例3	1	2	4	1
比較例4	4	4	1	2
比較例5	4	4	4	2
比較例6	4	4	4	2

【0099】

着色剤として一般式(1)で表される化合物を使用しているがカルボキシル基を有する芳香族化合物及びその塩を含有しない場合(比較例1～3)、耐湿性に劣っている。また、一般式(1)で表される化合物又はその塩を着色剤として使用していない場合(比較例4～6)については、耐光性及び耐ガス性(耐オゾン性)で劣っている。

実施例1～10のインク組成物はいずれの特性においても一定水準以上の良好な品質を示しているが、ナフタレン骨格を有しカルボキシル基を2位に有する化合物を用いた場合(実施例7～10)は、カルボキシル基を有する芳香族化合物がナフタレン骨格を有しない場合(実施例1～4)及びナフタレン骨格を有するがカルボキシル基が2位でない場合(実施例5, 6)よりも耐湿性が高い。また、カルボキシル基を有する芳香族化合物のナトリウム塩を用いた場合(実施例7, 8)よりもリチウム塩(実施例9, 10)を用いた場合のほうが耐目詰まり性が高かった。

【書類名】 要約書

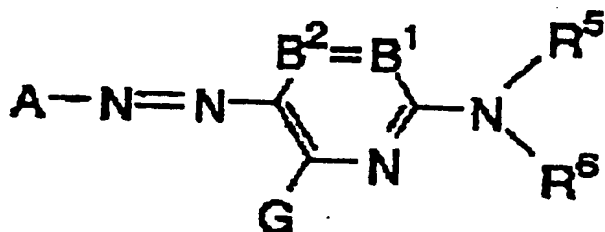
【要約】

【課題】 目詰まり等の信頼性が高く、耐光性並びに耐ガス性と耐湿性とを兼ね備えたインク組成物を提供する。

【解決手段】 少なくとも水と、下記一般式(1)で表される化合物及びその塩から選ばれる少なくとも一種と、カルボキシル基を有する芳香族化合物及びその塩から選ばれる少なくとも一種を含有していることを特徴とするインク組成物。

一般式(1)

【化7】



上記一般式(1)中：Aは、5員複素環ジアゾ成分A-NH₂の残基を表す。B¹およびB²は、各々-CR¹=、-CR²=を表すか、あるいはいずれか一方が窒素原子、他方が-CR¹=または-CR²=を表す。R⁵、R⁶は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基等を表す。G、R¹、R²は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基等を表す。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2003-339688
受付番号	50301616463
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年10月 1日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 9月30日
-------	-------------

特願 2003-339688

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000002369]

1. 変更年月日

1990年 8月20日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

氏 名

セイコーエプソン株式会社



特願 2 0 0 3 - 3 3 9 6 8 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社